

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公告

⑪特許公報(B2)

昭54-21366

⑫Int.Cl.²
C 03 C 21/00識別記号 ⑬日本分類
21 B 72
21 B 34庁内整理番号 ⑭公告 昭和54年(1979)7月30日
7106-4G
発明の数 2

(全3頁)

1

2

⑮ガラス物品の銅着色方法

⑯特 願 昭53-78785
 ⑰出 願 昭53(1978)6月30日
 公開 昭54-31418
 ⑱優先権主張 ⑲1977年8月12日⑳米国
 (U.S.)⑳823978

㉑発明者 ウィリアム・アーサー・グラーフ
 アメリカ合衆国44094オハイ 10
 オ州ウイロウビイ・ハイランド
 ドライブ4709
 同 ロバート・ダンカン・シリ
 アメリカ合衆国44026オハイ
 オ州チエスタラントソダー・ロー 15
 ド10503

㉒出願人 ゼネラル・エレクトリック・コン
 パニー
 アメリカ合衆国12305ニュー
 ヨーク州スケネクタディ・リヴ 20
 アー・ロード1

㉓代理人 弁理士 若林忠

㉔特許請求の範囲

1 (1) ガラス物品の表面をハロゲン化第1銅、
 第2銅塩および微粒子の無機結合剤を含有する
 液体スラリーで被覆し、かつ

(2) この被覆されたガラス物品を非還元条件から
 還元条件に変えられる気体雰囲気中で、赤色の
 着色を生成するのに十分な時間、約500℃か 30
 ら700℃の高温に加熱することを特徴とする
 ガラス部品の銅着色方法。

2 (1) ガラス物品の表面をハロゲン化第1銅、
 第2銅塩および微粒子の無機結合剤を含有する
 液体スラリーで被覆し、

(2) この被覆されたガラス物品を、加熱される場
 合に金属容器の底部内面において熱的遅延を生

ずるに十分な質量をもつ該容器の閉鎖材として
 用い、

- (1) 該容器中に、加熱されると水素およびメタン
 を発生するに十分な量の粉末の石炭を添加し、
 5 (2) 該閉鎖された容器を非還元性雰囲気条件下に、
 塩化第1銅の蒸気を発生し、かつ該蒸気中の第
 1銅イオンをガラス表面のナトリウムイオンと
 交換するに十分な時間加熱し、かつ
 (3) 該閉鎖された容器の加熱を続けてガラス表面
 の第1銅イオンを金属銅に還元し、かつ赤色の
 着色を生ずるのに十分な時間水素およびメタン
 を発生させることにより閉鎖された容器内の非
 還元性雰囲気条件を還元条件を変える
 15 ことを特徴とするホウケイ酸塩ガラス物品の銅着
 色方法。

発明の詳細な説明

本発明はガラス物品を銅着色するための改良さ
 れた方法に関する。

ハロゲン化銅蒸気から得られた銅イオンがガラ
 ス中のアルカリ金属イオンと置換され、その後に
 赤色を与える金属銅に転化されるホウケイ酸塩ガ
 ラスを赤く着色する一般的な技術は永年知られて
 いる。この開発活動の歴史的取扱いは、1951
 年、ソサイエティーオブグラステクノロジイ発行
 25 のダブリュー・エイ・ワイルによる「着色ガラス
 (COLOURED GLASS)」と題するテクスト
 ブックの第XXVII章にしている。これは、銅
 イオンによるアルカリイオンのイオン置換のため
 に銅ハライド蒸気をガラス表面と反応させるプロ
 セスに言及している。これらの文献のすべては、
 しかしながら希望の色を出すために二重焼成技術
 (double firing technique)を採用している。
 そしてこの技術には、独特な色の輝きと強さを出
 すために、さらに焼成ステップを追加するこ
 35 ができる。
 ホウケイ酸塩ガラス物品を着色して赤の着色を
 生じさせるこのような一般的な方法が改良されて

多重焼成ステップが除かれうるならば、このことは有益であろう。それ故、希望の赤色を得るために加熱工程をただ1工程のみ用いるホウケイ酸塩ガラスを銅の赤色に着色する改良方法を提供することが、本発明の主な目的である。本発明のいま一つの重要な目的は処理されたガラス製品から残留プロセス物質を除くための清浄工程をただ1工程のみしか必要としないホウケイ酸ガラスを銅の赤色に着色するための改良方法を提供することである。

驚くべきことは、ガラス表面をハロゲン化第1銅、第2銅塩および微粒子の無機結合剤の固体混合物で前被覆し、ついで特殊な雰囲気中で高温において加熱して希望の赤い着色を直接に生じさせることにより、ただ1工程の焼成処理がホウケイ酸塩ガラスの希望される銅の赤い着色を与るために用い得られることが見い出された。被覆物質は、好ましくはアルコールのような不活性な溶剤中に分散された、選択されたハロゲン化第1銅塩を含有する液体スラリーからガラス表面上に沈積する。特に、ホウケイ酸塩ガラス物品の銅着色のための本改良方法は次の工程からなる。

- (1) ガラス物品の表面をハロゲン化第1銅塩、第2銅塩および微粒子の無機結合剤を含有する液体スラリーで被覆する工程、および
- (2) この被覆されたガラス物品を非還元条件から還元条件に変えられる気体雰囲気中で希望の赤色を生じさせるに十分な時間、約500℃から700℃の高温に加熱する工程。

ガラス表面のアルカリ金属イオンと交換するのに必要な金属イオンを生ずるための有用なハロゲン化第1銅塩は塩化第1銅である。被覆組成物中に存在するより高い原子価の第2銅塩は同伴する第1銅イオンをより低い原子価状態に保つイオン交換プロセスの間、必要な共同作用を示す。

被覆物質中の微粒子の無機結合剤は処理されるガラス表面にスラリーを結合させるに役立つばかりでなく、さりに加熱に際して、還元雰囲気によつてガラス表面へのハロゲン化第1銅蒸気を運び、それにつづいて被覆を貫通させてガラス表面の第1銅イオンを金属銅の状態に最終的に還元させる多孔性のマトリックスを提供する。ガラス表面から取り去られたナトリウムイオンも、希望のイオ

ン交換プロセスの抑止を起させないようにする被覆中に保持されている。慣用量の微粒子の無機結合剤が用いられる。過剰の結合剤はガラス表面への必要なガラスの搬送のためには、被覆をあまりにも非通気性をするし、結合剤があまりにも少なすぎると加熱段階におけるガラス表面に乾燥された被覆物質が十分に付着しない。

被覆されたガラス物品が加熱されるとき、ガス雰囲気は、まず第1銅イオンがガラス表面のナトリウムイオンを交換する時間中、非還元条件に保たれ、ついでガラス表面の置換された第1銅イオンが金属状態に還元されるに十分な時間、そのガス雰囲気は還元条件に変えられる。その中で被覆されたガラス物品が前述されたように加熱されるガス雰囲気は、空気または中性ガス雰囲気をもつ慣用の徐冷がまの中で加熱段階を実施することにより容易に変えられる。その徐冷がまの中で被覆されたガラス物品は、徐冷がまが保たれる温度とその容器の底部内面の温度との間に時間的遅れが生ずるように、十分な質量をもつてるので著しい熱容量をもつ金属容器の頂部に置かれる。被覆されたガラス物品は、蓋として錫鉄の皿の上に被覆された表面を皿の内部に向けて置かれる。そしてその金属容器中に少量の、例えば約50gの石炭を入れて金属容器をまず加熱することに基因する熱的遅延のために継続的な仕方で希望の局部的還元条件を生じさせる。還元雰囲気をつくり出すための、このような石炭のおくれた加熱は、ハロゲン化第1銅が被覆されたガラス表面のナトリウムイオンと交換するのに十分な時間が経過するより前に起るハロゲン化第1銅蒸気の金属銅への還元を避けるために必要である。処理された物品が冷却されたのち、被覆された物品は慣用の方法で清浄化されて残存する被覆物質が取り除かれる。

一連のPAR 46サイズのホウケイ酸塩ガラスのレンズが本発明に従つて、加熱室を通つて、処理されたガラス製品を移動させる自動搬送装置を備えた慣用の徐冷がま中で单一加熱工程を実施することにより着色された。典型的な着色組成物は第1表中に報告されている。この着色組成物は、固体の構成成分をメタノールのような液体媒体中で混合して得られるスラリーとしてガラス製品に適用される。

5

試料	第 1 表				
	1	2	3	4	5
CuCl	60.0	40	40	70	40
CuSO ₄	600.0	300	300	450	40
CuS	18.0	0	10	20	0
アルミノケイ酸塩粉末	100.0	220	40	90	40

第1表から観察され得るよう、独特の赤い着色を得るために例示された着色組成物中の構成成分の相対的割合は、アルミノケイ酸塩粉末に対する塩化第1銅の重量比で約1:1から1:5.5でありうるが、硫酸第2銅に対する塩化第1銅の重量比で1:1から1:10であり、また硫化第2銅に対する塩化第1銅の重量比で1:10から1:0.3でありうる。煅焼した粘土およびジルコニアのようなその他の物質が使用され得るが、好ましいアルミノケイ酸塩粉末はシリミナイトである。被覆組成物はポールミル中で十分な量のメタノールとともに粉碎されて液状スラリーが生成された。調製されたスラリーは、ついで浸漬またはこの物質をガラス表面にスプレーし、スラリーを被覆した表面を空気乾燥する慣用方法で用いられた。被覆されたレンズ部材は、ついで適度にきつちりと蓋のできる大きさの錫鉄の皿の上に置かれた。この皿の中にはさらに約50gの粉碎された石炭が入れられた。

被覆されたガラス製品の組立体は金属網移動ベルトを備え、約630℃から約660℃の範囲の公称温度に加熱された空気雰囲気のガス加熱徐冷がまを通つて搬送された。約4.6cm(1.8")/分の移動ベルト速度において、約500℃の温度において被覆中に発生した塩化第1銅蒸気はガラス

6

表面に浸透してガラス中のナトリウムイオンと交換した。皿の中に入れられた石炭はついで約600℃に達すると水素およびメタンが発生してその皿の中の雰囲気を中性または酸化条件からガラス表面の第1銅イオンから元素の銅へ還元するための条件に変えた。着色されたレンズが冷却されたのち、焼かれた被覆物質は慣用の清浄操作で取り除かれて最終製品とされた。被覆組成物4は最も好ましい色を示したが、表示された残りの組成物も製品仕様にかなつた色を示した。

本発明の好ましい具体例が示され、かつ記述されたが、本発明の種々のその他の具体例および変法は当該技術に精通した人々には明白になるであろう。例えば、上述したのと異なる還元雰囲気に置きかえて同等の結果を得ることができること、およびその他の第2銅塩が被覆物質において置き換えられ得ることが期待される。ステインの色および浸透の程度は加熱工程の熱的細目並びに着色されるガラスのナトリウム含量に依存しうる。

本発明の実施態様をまとめて以下に示す。

- (1) 非還元性雰囲気が中性雰囲気または酸化性雰囲気である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (2) 還元性雰囲気が石炭の部分的分解により発生される特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 還元性雰囲気が水素およびメタンを含む特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (4) 第2銅塩が硫黄含有無機化合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (5) 第2銅塩が硫酸第2銅である上記(4)記載の方法。
- (6) 微粒子の無機結合剤が粉碎されたシリミナイトである特許請求の範囲第1項記載の方法。